

ATTI
DELLA
REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

ANNO CCXCV.

1898

SERIE QUINTA

RENDICONTI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

VOLUME VII.

2° SEMESTRE



ROMA

TIPOGRAFIA DELLA R. ACCADEMIA DEI LINCEI

PROPRIETÀ DEL CAV. V. SALVIUCCI

1898

Se ora si suppongono decrescenti senza limite i lati dei triangoli, si ottiene una superficie divisa in rombi infinitesimi delle linee u e v , alle quali, riferendo come a coordinate i punti della superficie, il quadrato dell'elemento lineare assume la forma

$$(n) \quad ds^2 = du^2 + dv^2 + 2 du dv \cos \omega,$$

essendo ω l'angolo variabile fra le coordinate. Ora il secondo membro della (n) può scriversi, per a infinitesima,

$$(p) \quad a \left(\frac{\partial \omega}{\partial u} \right)_G - a \left(\frac{\partial \omega}{\partial u} \right)_F = -a^2 \left(\frac{\partial^2 \omega}{\partial u \partial v} \right).$$

Questa, divisa per l'area elementare della superficie, dà la misura della curvatura. L'area della porzione ABCDEF, è $3a^2 \sin \omega$, a meno di infinitesimi d'ordine sup. al 1°, ma è chiaro che *un terzo* soltanto di questa deve assumersi come divisore della curvatura. Poichè, se per una regione finita si fa la somma delle aree esagonali circondanti ogni punto, si ottiene evidentemente tre volte l'area della regione. Avremo quindi la misura della curvatura espressa da

$$C = - \frac{1}{\sin \omega} \frac{\partial^2 \omega}{\partial u \partial v}$$

che è appunto l'espressione della misura della curvatura quale è data dalla teoria delle coordinate curvilinee, in corrispondenza alla forma (n) dell'elemento lineare.

Considerando una superficie poliedrica a faccie triangolari qualunque, si otterrebbe, senza molto maggiore difficoltà, la espressione della curvatura in coordinate curvilinee qualunque, sotto una delle note forme di Liouville.

Chimica-fisica. — *Il bromuro stannico come solvente nelle determinazioni crioscopiche* (1). Nota di FELICE GARELLI, presentata dal Socio CIAMICIAN.

Fra i numerosi solventi fin qui impiegati nelle determinazioni crioscopiche ben pochi appartengono ai composti inorganici. Dopo l'acqua infatti non furono adoperati che l'ipozotide (2), il cloruro di iodo (3) nelle due

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale della Libera Università di Ferrara.

(2) Ramsay, Zeitschrift für phys. Chemie, vol. V, pag. 224.

(3) Van't Hoff, Berichte 1894, pag. 14, e Stortenbeker, Zeitschrift für phys. Chemie, vol. III, pag. 11 e vol. X pag. 3.

modificazioni α e β , il fosforo (1), taluni metalli fondenti a bassa temperatura (2), l'acido solforico monoidrato (3), corpi tutti che non si possono certo riguardare come solventi di uso pratico, ed ai quali solo in qualche caso si dovette ricorrere per risolvere interessanti problemi.

Sono da menzionarsi ancora le esperienze di Löwenherz sul solfato sodico cristallizzato, quelle di van't-Hoff e H. M. Dawson (4) sul cloruro di magnesio pure cristallizzato dalle quali si vide che i sali idrati fusi, adoperati come solventi, si comportano nel congelamento come le sostanze semplici. Ciò indurrà forse ad impiegare in crioscopia come solventi un certo numero di corpi inorganici che, anidri, non possono servire all'uso pel loro punto di fusione quasi sempre elevatissimo.

L'acqua adunque rimaneva fino ad ora l'unico solvente inorganico di uso pratico, al quale dovevasi ricorrere per determinare i pesi molecolari col metodo crioscopico.

In un opuscolo di F. M. Raoult pubblicato nel 1889 col titolo: *Sur les progrès de la Cryoscopie*, si trova appena menzionato un altro solvente inorganico che mi parve degno di studio, e questo è il bromuro stannico il quale non è più ricordato in nessun'altra pubblicazione dello stesso autore.

L'illustre scienziato francese, al quale mi rivolsi per avere notizie dettagliate su tali ricerche, con squisita cortesia, della quale vivamente lo ringrazio, mi comunicò tosto d'aver effettivamente impiegato nel 1886 il bromuro stannico eseguendo due sole determinazioni crioscopiche con lo sciogliervi del benzolo e dell'acido acetico, ottenendo i seguenti risultati:

<i>Benzolo</i>			
concentrazione	abbassamento del punto di congelazione	coeff. d'abbass.	costante
1,154	3°,60	3°,119	243
<i>Acido acetico</i>			
1,064	1,90	1,81	108,6

Il bromuro stannico adoperato da Raoult, e ch'egli stesso si era preparato, fondeva a 26°.4; a temperatura cioè alquanto inferiore a quella cui fonde il sale puro. Il Raoult mi confermò inoltre di non aver più nulla pubblicato su questo argomento.

Volli riprendere lo studio di questo solvente perchè speravo ch'esso mi fornisse il modo di realizzare anche fra i corpi inorganici qualcuno di quei casi tipici di soluzioni solide scoperti, in numero già notevole, specialmente fra i composti organici a catena chiusa.

(1) Helff, Zeitschr. f. phys. Chemie, vol. XII, pag. 220.

(2) Heycock e Neville, Journal of the Chem. Soc. Trans. 1890, pag. 376-393 e 1892, 888, 914.

(3) Lespieau, Bull. Soc. Chimique 1894, vol. XI, pag. 74.

(4) Zeitschrift f. phys. Chemie, vol. XVIII, pag. 70 e vol. XXII, pag. 598.

Io mi aspettavo, infatti, che le soluzioni in bromuro stannico del tetracloruro e del tetraioduro del medesimo elemento, avrebbero separato nel congelamento una soluzione solida, e conseguentemente avrebbero dimostrato un comportamento crioscopico anormale.

La supposizione mi sembrava maggiormente giustificata dalle ricerche recenti di Bruni ⁽¹⁾, il quale ha dimostrato che le soluzioni di cloroformio e di iodoformio in bromoformio e quelle del cloruro e del ioduro di etilene nel bromuro d'etilene congelando separano delle soluzioni solide, ed altresì da quelle di Rothmund ⁽²⁾ il quale trovò che il tetracloruro ed il tetrabromuro di carbonio sono isomorfi.

Queste previsioni invece non furono confermate dall'esperienza: ed inoltre ho ottenuto un comportamento crioscopico normale anche con le soluzioni di tetrabromuro e di tetracloruro di carbonio nel bromuro stannico.

Avrei voluto sperimentare anche le soluzioni dei derivati aloogenati e soprattutto dei tetrabromuri di tutti quegli elementi che appartengono allo stesso gruppo dello stagno, ma non ho potuto fin ora procurarmi i composti necessari. È possibile, ad esempio, che il tetrabromuro di germanio abbia relazioni cristallografiche con quello di stagno e formi quindi con esso una soluzione solida.

Sono però lieto di aver iniziato queste ricerche, e credo utile comunicarle, benchè ancora incomplete, perchè l'esperienza mi ha persuaso che il bromuro stannico può essere, in molti casi, un solvente pregevolissimo e che il suo impiego in crioscopia non presenta quegli inconvenienti, ch'io stesso dapprima credevo causassero gravi difficoltà sperimentali.

Questo corpo, di fatto, fuma all'aria, sublima a temperatura ordinaria ed attira l'umidità: tuttavia la sublimazione è insignificante, di gran lunga inferiore a quella di molti solventi organici, e lo si può fondere, agitare, travasare, senza che modifichi sensibilmente il suo punto di fusione.

Facendo poi arrivare nell'alto della provetta crioscopica una corrente d'aria secca, la principale causa d'errore viene eliminata e le determinazioni riescono esattissime.

Nelle mie esperienze ho sempre avuto questa precauzione: ma debbo dichiarare ch'essa non si può dire neppure assolutamente necessaria, giacchè ho osservato più d'una volta che, anche senza la corrente d'aria secca, il punto di congelamento del solvente, lasciato nella provetta crioscopica per parecchie ore, o non muta affatto, o tutt'al più scende di un centesimo di grado.

Il bromuro stannico si trova in commercio sufficientemente puro a basso prezzo e la temperatura alla quale esso fonde (30° C circa) non potrebbe essere più comoda. Infine la depressione molecolare costante elevatissima, che mi

(1) Rendiconti di quest'Accademia, vol. VII, 1° sem., pag. 166.

(2) Zeitschrift für phys. Chemie, XXIV, 705.

pare sia superata solo da quella del fosforo, costituisce un pregio notevolissimo di questo solvente, giacchè permette, volendo, di eseguire esatissime determinazioni di pesi molecolari anche con piccolissima quantità di solvente e con un termometro a bulbo piccolo diviso soltanto in decimi di grado.

Il bromuro stannico ch'io ho adoperato proveniva dalla ditta Kahlbaum e fondeva a 29°,10. È bianco, in massa cristallina e fuso fornisce un liquido perfettamente incolore, fortemente rifrangente che nel solidificare si contrae moltissimo. Con una sola cristallizzazione frazionata ottenni un prodotto di purezza più che bastante, che fondeva a 29°,45 e ch'io adoperai senz'altro per le mie esperienze. Queste furono eseguite col solito apparecchio di Beckmann, privo di mantello d'aria e tenuto immerso in acqua la cui temperatura era di un grado circa al di sotto di quella del liquido da congelarsi. Per ogni volta dovetti impiegare circa 30 grammi di solvente, quantità necessaria per coprire interamente il grosso bulbo del mio termometro.

Ecco i risultati delle determinazioni crioscopiche.

Premetto che i composti liquidi, accuratamente purificati, furono ognora raccolti in palline tarate e queste successivamente introdotte nella provetta crioscopica. Il iodo fu pesato in piccolissimi tubetti.

Benzolo, C₆H₆ = 78

concentrazione	abbass. termometrico	coeff. d'abbass.	abbass. molecolare costante
0,7850	2°,485	3°,1660	247

Acetofenone, C₈H₈O = 120

0,3680	0°,75	2,0380	244,5
1,0670	2°,03	1,9025	228,3

La costante ottenuta concorderebbe quindi col valore trovato da Raoult impiegando il benzolo. Ma avendo visto che il liquido si colora in giallo e il valore della costante diminuisce rapidamente, non ho proseguito a fare ulteriori concentrazioni e cominciai a ritenere non troppo esatta la costante trovata con questi due corpi.

Con altri numerosi tentativi mi sono persuaso che solo certe determinate sostanze organiche (e specialmente i derivati alogenati) possono essere sciolte nel bromuro stannico senza che avvenga qualche reazione.

Bromuro d'etilene, C₂H₄Br₂ = 188

Fondeva a 10° e bolliva a 132°,5 a 763 mm.

concentrazione	abbass. termometrico	coeff. d'abbass.	abbass. molecolare costante
0,3417	0°,505	1,478	277,8
0,9402	1°,41	1,499	281,9
1,8650	2°,84	1,523	286,2
3,2080	4°,54	1,416	266,1

Cloruro d'etilene, $C_2H_4Cl_2 = 99$

Bolliva a 84° C. alla pressione di 759 mm.

0,7906	2°,20	2,7825	275,5
1,7490	4°,60	2,6362	261,0

Bromoformio, $CHBr_3 = 253$

Fondeva a 8°,5.

0,6260	0°,70	1,1183	282,9
1,9081	2°,06	1,0800	273,1
3,6875	3°,94	1,0685	270,3

Tetrabromuro di carbonio, $CBr_4 = 332$

Fu purificato cristallizzandolo dall'etere di petrolio.

Fondeva a 92° C.

0,4259	0°,355	0,8335	276,7
1,2722	1°,05	0,8332	276,6
2,252	1°,88	0,8349	277,2
3,368	2°,78	0,8255	274,2
5,863	4°,77	0,8137	270,2

Iodo, $I_2 = 254$.

0,2867	0°,35	1,2207	309,7
0,7346	0°,84	1,1435	290,1
1,1497	1°,30	1,1308	286,9
1,8605	2°,07	1,1127	282,3

Bromo, $Br_2 = 160$.

0,4253	0°,758	1,7820	285,0
1,5165	2°,66	1,7541	280,5
2,7430	4°,66	1,6602	265,6

Facendo la media dei valori ottenuti con queste diverse soluzioni a concentrazioni prossime all'uno per cento, si ricava pel bromuro stannico una costante uguale a 280 circa. Propongo questo valore per calcolare i pesi molecolari. Solo il iodo a bassa concentrazione fornisce una costante notevolmente più elevata, che però diminuisce rapidamente col crescere della concentrazione. Questo comportamento del iodo trova riscontro in quello che lo stesso elemento dimostra in soluzione di bromuro d'etilene (1).

Il iodo è solubilissimo nel bromuro stannico e fornisce una soluzione di color violetto intenso. Il peso molecolare trovato corrisponde, come si vede,

(1) Beckmann e Stock, Zeitschrift phys. Chemie, vol. XVII, pag. 109.

alla formola J_2 , come del resto si ebbe in tutti i solventi nei quali fino ad ora fu sperimentato. Lo stesso dicasi pel bromo.

Il tetrabromuro di carbonio ed il tetracloruro, come già dissi, fornirono valori normali. Per le ragioni note non potei sperimentare i composti del silicio e del germanio.

Il cloruro stannico ed il ioduro mi diedero i risultati seguenti:

Cloruro stannico, SnCl₄ = 259,9.

concentr.	abbass. termom.	coeff. d'abbass.	abbass. mol. costante	peso mol. K = 280
0,7659	1°,30	1,6971	441,2	165,0
1,5530	2°,57	1,6553	430,1	169,2
3,1126	4°,74	1,523	395,8	183,9

Ioduro stannico, Sn J₄ = 625,5.

0,6791	0°,372	0,5478	342,6	511,2
1,5650	0°,857	0,5476	342,5	511,3
2,5285	1°,352	0,5347	334,5	523,5
4,1670	2°,017	0,4840	302,7	578,3
7,0100	3°,332	0,4753	297,3	589,1
0,8107	0°,430	0,5304	331,8	527,9
1,7465	0°,940	0,5383	336,7	520,2
2,7710	1°,470	0,5304	331,8	527,9

Come si vede, invece di ottenere con questi due composti una depressione molecolare minore della teorica, come avrei avuto nel caso di soluzione solida, ho ottenuto con ambedue una depressione maggiore. Pel cloruro stannico la divergenza dal valore teorico è molto grande e starebbe ad indicare una dissociazione del composto: tuttavia, per la difficoltà enorme di avere del cloruro stannico perfettamente anidro, non posso escludere che l'anomalia osservata sia dovuta a tracce di umidità penetrate in qualche modo nel composto o nel solvente: e ciò abbenchè io l'abbia distillato in corrente d'aria secchissima e racchiuso tosto in palline di vetro tarate.

Pel ioduro stannico, che è molto stabile e si può seccare perfettamente, l'anomalia è assai meno manifesta, ma ancora sensibile. Può darsi anche ch'essa sia dovuta in parte all'elevato peso molecolare del composto. Ad ogni modo è certo, che nel congelamento di queste due soluzioni non si ha il comportamento crioscopico anormale caratteristico della formazione di soluzione solida.

Ho poi eseguito una serie di esperienze con l'acido acetico ed una con l'acido butirrico, ed ho confermato l'osservazione comunicatami da Raoult: che cioè il bromuro stannico rispetto agli acidi si comporta come gl'idro-

carburi semplici e sostituiti. Anzi gli aggregati molecolari che si formano in soluzione di bromuro stannico sono anche più complessi.

Acido acetico, $C_2H_4O_2 = 60$.

concentr.	abbass. termom.	coeff. d'abbass.	abbass. mol. costante	peso mol. $K=280$
0,3213	0°,705	2°,194	131,7	127,6
0,6807	1°,360	1,998	119,9	140,1
1,0240	1°,905	1,860	111,6	150,5
1,8266	2°,885	1,880	94,8	177,2
3,1340	3°,885	1,242	74,5	225,8

Acido butirrico, $C_4H_8O_2 = 88$.

0,4950	0°,77	1,555	136,8	180
--------	-------	-------	-------	-----

Era da presumersi che analogo comportamento dimostrassero gli alcoli, i fenoli e tutti i corpi ossidrilati. Siccome però questi composti non si prestano ad uno studio dettagliato perchè o reagiscono col bromuro stannico o formano con essi prodotti d'addizione, così non riuscii che a fare una sola esperienza sull'alcool metilico.

Alcool metilico, $CH_3OH = 32$.

0,2740	1°,16	4°,233	135,5	66,1
--------	-------	--------	-------	------

Aggiungendo alla soluzione nuovo alcool metilico si osserva un intorbido ed il punto di congelazione non scende più.

Rimane a vedersi se la costante determinata con l'esperienza concorda con quella che si ricava dalla formola di van't Hoff. Raoult fece il calcolo ponendo il punto di fusione del bromuro stannico a 25° C, e il calore latente di fusione per un grammo uguale a 7,16 ⁽¹⁾ e trovò 248.

Pel mio bromuro stannico, assai più puro e che fonde a 30° C circa, si ha invece

$$\text{Costante} = 0,02 \frac{(273 + 30)^2}{7,16} = 256,45$$

Questo valore, come si vede, si avvicina di più a quello trovato da Raoult e da me, impiegando il benzolo e l'acetofenone, che non a quello fornitomi da tutte le esperienze, molto più attendibili, eseguite con le altre sostanze.

Dopo le molteplici conferme che ha ricevuto la formola di van't Hoff, io credo lecito di ricercare, in questo caso come in altri, la ragione del disaccordo nella poca esattezza del valore 7,16 dato come calore latente di fusione del bromuro stannico. Calcolando con la formola di van't Hoff le calorie

(1) Ladenburg, Handwörterbuch der Chemie, vol. XIII, pag. 572.

di fusione, attribuendo alla costante di abbassamento il valore 280, si ottiene:

$$W = 0,02 \frac{(273 + 30)^2}{280} = 6,48$$

Notisi ancora che applicando la regola empirica di Raoult si trova un valore che quasi coincide con quello fornito dall'esperienza. Di fatto essendo 438 il peso molecolare del bromuro stannico, si ha:

$$\text{costante} = 438 \times 0,63 = 276,94.$$

Paleontologia. — *I Radiolari delle faniti titoniane di Carpena presso Spezia.* — Nota di P. E. VINASSA DE REGNY, presentata dal Socio CAPELLINI.

Sino dal 1883 il sen. Capellini comunicava alla Società geologica italiana il rinvenimento degli strati con Aptici nei dintorni della Spezia. Nelle numerose escursioni fatte dal mio illustre maestro alle varie località fossilifere, egli ebbe agio di raccogliere un ricco materiale, che si conserva adesso nel R. Istituto geologico di Bologna. Interposti agli strati ad Aptici stanno assai frequentemente diaspri rossicci e faniti chiari, di cui alcune sezioni svelarono al prof. Capellini la presenza di Radiolari.

Per cortesia dell'ottimo professore potei vedere alcune di quelle preparazioni, e mi accorsi che nella fanite chiara, che si trova a poca distanza dal paese di Carpena, a nord-nord-est di M. Parodi, erano conservate numerose e belle forme di radiolari molto interessanti.

Raccolsi allora nuovo materiale di quella località, e preparai numerose altre sezioni, non così sottili come le prime, onde avere intatte le forme di dimensioni maggiori, seguendo in ciò il consiglio del Rüst. Mi trovai così in breve ad avere numerose forme, ottimamente conservate e distinte, che mi posi tosto a studiare con pazienza ed amore.

La fauna delle faniti titoniane di Carpena è una tra le più ricche che si conosca. Essa infatti ci presenta non meno di 109 forme, e si noti che non ho tenuto conto altro che delle forme determinabili con sicurezza. L'importanza di questa fauna non è certo grande dal punto di vista geologico, ma è notevole per la ricchezza delle forme, di cui alcune rappresentano generi viventi non ancora ritrovati fossili, altre invece ci danno esempio di generi oggi estinti, ma che rientrano però a completare in qualche parte il quadro, già maravigliosamente armonico, che dei Radiolari viventi ci ha dato il sommo Haeckel.

Sui Radiolari fossili del Paleozoico e del Mesozoico esistono importantissimi lavori, tra cui principali quelli del Rüst, di Dunikowsky, Zittel, Hinde,